

天山雪岭云杉树木年轮汞记录对区域大气汞历史演变的重建及其方法验证

贺春露¹, 高源¹, 李瑶¹, 刘旭¹, 王训², 王永敏¹, 王定勇^{1,*}

(1.西南大学资源环境学院,重庆 400715;2.中国科学院地球化学研究所 环境地球化学国家重点室,贵阳 550081)

摘要: 树木年轮是一种新兴的重建历史大气汞趋势的自然档案,但其可靠性还需进一步完善。本研究以中国天山雪岭云杉(*P. schrenkiana* Fischet Mey.)为研究对象,探讨了环境因子和幼龄效应对树轮汞(Hg)浓度的影响,并将树轮汞记录与新疆地区人为汞排放资料和其他研究数据对比,以评估雪岭云杉树轮汞记录的可靠性。结果表明:树轮汞浓度存在一定的个体性差异。相关分析显示新疆乌鲁木齐的年平均日照时数与雪岭云杉树轮汞浓度呈显著性正相关($R^2=0.65, P<0.05$),说明环境因子可通过影响树木生长进而影响树轮汞记录。受幼龄效应的影响,雪岭云杉树木幼龄期的汞数据不能很好地反映大气汞浓度的变化趋势,但去除这部分数据后可以较好地重建历史大气汞水平。最后,结合新疆地区人为汞排放资料和后向气团轨迹分析,表明新疆地区大气汞浓度的提高主要与近20年来新疆地区人为汞排放的增加,以及我国西北部相邻的中亚国家排放的大气汞经西风带跨境传输进入新疆有关。经进一步规范和完善,树轮可成为重建大气汞变化趋势可靠的自然档案。

关键词: 雪岭云杉;树轮;汞;环境因子;幼龄效应

中图分类号: S718.4 ;P467 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-9250(2023)04-0455-10 **doi:** 10.14050/j.cnki.1672-9250.2022.50.089

汞是一种全球性污染物^[1-2],也是联合国环境规划署发布的全球优先控制污染物。汞能够通过大气和降水进行长距离跨境传输,并随食物链进行生物富集和放大,从而给人类健康和生态环境带来潜在的危害^[3]。大气汞的来源主要有自然过程排放、人为活动排放和汞再释放3种途径,其中人为活动逐渐成为一种重要的汞排放源^[4-5]。由于人为活动汞排放的增加,目前大气环境中汞含量相比工业革命以前已经升高了3~5倍^[6-8]。为降低全球汞污染对人体健康和环境的影响,探寻工业革命以来大气汞污染演变过程对控制人为排汞的行为具有重要的借鉴作用。

目前,用于反演历史大气汞污染时空变化的自然档案主要有湖泊(海洋)沉积物、冰芯、泥炭地剖面等。但因其存在时间分辨率低、分布局限、采样困难等不足,使得这些方法存在一定的不确定性^[9-11]。而树轮则以其分布广泛、易获取、分辨率高、连续性强、定年精确等优势,逐渐成为反演近代

历史大气汞污染时空变化的重要工具之一^[12-13]。研究表明,树轮中的汞主要来自叶片对大气零价汞的吸收以及随后韧皮部对汞的转运,只有少部分来自树根对土壤汞的吸收^[14-15]。因此,树轮汞浓度被认为主要记录了白天被树叶吸收的气态零价汞浓度^[16]。相比之下,其他档案,如湖泊沉积物和泥炭地剖面,反映的是湿汞和干汞沉降的混合,除大气零价汞外,还包括气态氧化汞和颗粒结合汞^[17-19]。

近年来,众多学者使用针叶树种年轮记录成功重建了受当地和区域汞排放影响的历史大气汞趋势^[20-22]。但由于缺乏长期的大气汞浓度监测数据,树轮汞记录的可靠性还有待验证^[14,21]。树轮作为环境化学记录的可靠性取决于物种、气候和地点^[15,23-24],因此不少研究对树轮汞作为汞污染生物指示物的适用性进行了评价。Clackett等^[25]观察到不同白云杉个体的树轮汞浓度存在高变异性,并提出这可能是由气孔导度或树轮生长的物候差异造成的。相关研究表明相对湿度、温度和露点等环境

收稿日期:2022-07-07; 改回日期:2022-10-21

基金项目:国家重点基础研究发展计划项目(2013CB430004);重庆市自然科学基金面上项目(cstc2020jcyj-mxxmX0063);大学生创新创业项目(S202210635304)。

第一作者简介:贺春露(2001-),女,本科生,主要研究方向为环境地球化学。E-mail: hechunlu0161@163.com.

* 通讯作者:王定勇(1964-),男,博士,教授,主要研究方向为环境污染化学、环境生态学。E-mail: dywang@swu.edu.cn.

因子会影响树木对大气汞的吸收^[26]。同时,树叶对大气汞的吸收效率因树种和树龄的不同而存在较大的差异^[22,27]。Gustin 等^[26]提出在使用松属树种进行不同地区汞浓度监测时应保持树龄相同。总体而言,目前在汞树木化学研究中,环境因子和幼龄效应(幼树和老树的树轮平均汞浓度有明显差异)对树轮平均汞浓度的影响还存在一定的争议。

新疆天山是我国进行树轮研究的重点区域,雪岭云杉(*P. schrenkiana* Fischet Mey.)是我国天山林区的主要优势种^[28-30]。因此,本研究以天山雪岭云杉树轮为研究对象,将不同树木的平均树轮汞浓度进行对比、树轮汞浓度与环境因子进行相关性分析、树轮汞记录趋势与新疆人为汞排放资料以及其他研究的数据进行对比分析,从环境因子和树龄效应对树轮汞浓度影响等方面对雪岭云杉树轮汞记录进行了评估。

1 材料与方法

1.1 研究区域概况与样品采集

本研究选取天山森林区为研究区域,位于新疆乌鲁木齐天山北坡中段。研究区域属于温带大陆性气候,年平均气温 2~3 °C,夏季平均气温 9.8 °C,冬季平均气温-13.8 °C,年降水量 400~800 mm,年蒸发量 980~1 150 mm。天山林区属温带针叶林,优势种以雪岭云杉为主^[31]。

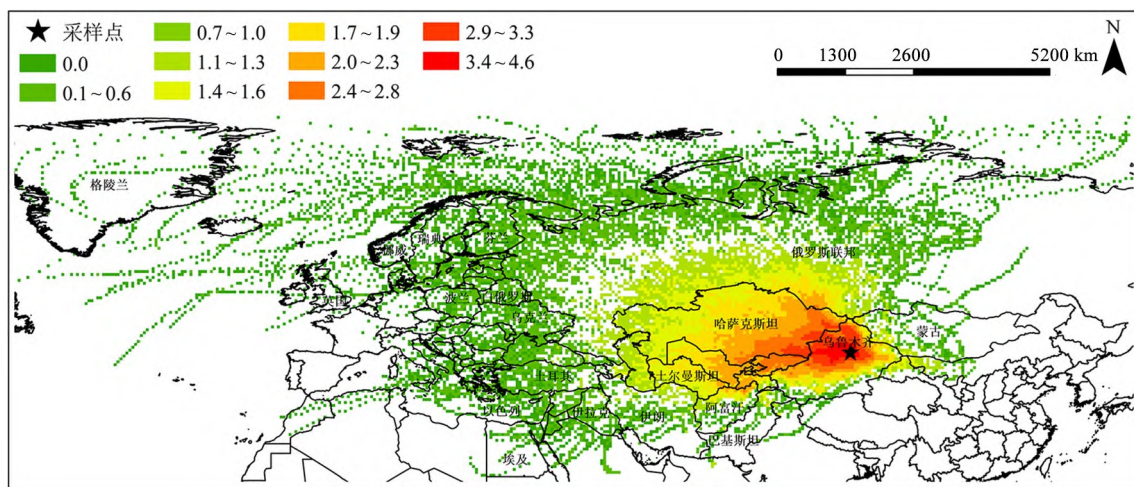
结合树木年代学的采样基本原理和规则^[32],本研究在乌鲁木齐天山站点(图 1, 43°43' N, 87°47' E, 海拔 2 000~2 200 m)采集没有人干扰或人为

干扰较少的雪岭云杉。使用直径为 12 mm(或 5.1 mm)的生长锥从垂直于树干且距地面 1 m 高度的活树中采集朝南和朝西或朝东的树芯样品,采集的大多数树芯穿过或靠近髓心。共采集 25 棵树木,50 棵树芯样品,将采集的树芯样品密封保存在直径为 14 mm(或 6 mm)的特氟龙管中,然后带回实验室进行预处理。

1.2 样品处理和测定

按照树轮基本处理程序^[33],对树芯样品进行风干、固定、打磨、抛光等预处理后,首先采用精度为 0.001 mm 的年轮宽度仪(德国 LINTABTM⁶)测量树轮宽度。接着经 TSAP 软件交叉定年后,再使用 COFECHA 程序对交叉定年结果进行质量检验。剔除与主序列相关性低的树芯样品后,得到 43 根有效参与定年的树芯(包含 23 棵树),树龄在 49~98 岁之间。最后,我们选取了 12 根来自不同树木的树芯进行汞浓度分析。我们选择树芯的标准是树芯没有任何物理损伤且均匀分布在 1950~2019 年范围内。在测量汞浓度之前,为了去除树轮表面自采集以来积累的潜在表面污染,我们用砂纸对树芯进行二次打磨,并使用吹风机去除木屑粉末。然后用干净的不锈钢刀将树芯样品以 5 年为时间分辨率垂直于年轮边界切割,切成小块后装入聚乙烯袋中密封备用。为防止交叉污染,样品预处理过程全程佩戴一次性手套,并且每处理完一个样品更换一次手套,同时用酒精对桌面、刀片等实验用具进行清洁。

本研究采用 DMA-80 直接测汞仪测定树轮中的汞浓度。在开始样品测定前,首先用经过 8 点稀



图中色阶颜色变化对应每个网格点轨迹点数的对数值 $\lg(N)$

图 1 采样点分布与 2017~2021 年样地带气团的轨迹分布

Fig.1 Description of sampling site and the trajectory analysis for sampling site, 2017-2021

释系列认证的汞水标准品(高纯度标准品 1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 汞, 1 mol/L HNO_3) 建立校准曲线。然后在每次开机测定样品前均先分别对空镍舟和认证标准物质(CRM) 大葱 GSB-27 进行 3 次测定, 以保证 DMA-80 的分析性能稳定。在样品测定过程中, 为了保证 DMA-80 的精度和稳定性, 我们每测量 10 个样品后测量一次 CRM。所有测量 CRM 得到的汞浓度为 $12.0 \pm 0.7 \text{ ng/g}$, 在认证值 $12.0 \pm 2.3 \text{ ng/g}$ 范围内。

1.3 气象和工业数据

气象数据从资源与环境科学和数据中心下载 (<https://www.resdc.cn/>)。选择的气象站点为新疆乌鲁木齐牧试站 ($43^\circ 27' \text{ N}$, $87^\circ 11' \text{ E}$, 海拔 1 930 m), 该站点与本研究的采样点位置最为接近。气象变量包括该站点 1978 年至 2020 年期间的气压(日平均值)、相对湿度(日平均值)、温度(日平均值)、风速(日平均值)、20:00 至次日 20:00 累计降雨量和日照时数。计算前 4 个气象变量的年平均数据和后 2 个变量的年累计数据, 后续分析使用与 5 年树芯片段对应年份的每个变量的 5 年平均值。

工业数据从新疆维吾尔自治区统计局下载 (<http://tjj.xinjiang.gov.cn/>)。分别统计了新疆维吾尔自治区 1978~2019 年的原煤、钢材和水泥年产量。后续分析使用与 5 年树芯片段对应年份的每个变量的 5 年平均值。

1.4 统计分析

本研究采用 R 4.1.3 和 IBM SPSS Statistics 24 完成相关统计分析, 使用 Excel、Origin 和 ArcGIS 进行图表绘制。本研究主要的统计方法如下: 采用独立样本 T 检验对中国天山与其他研究针叶树轮汞浓度进行显著性差异分析; 采用皮尔逊相关分析, 探讨天山雪岭云杉树轮汞浓度与新疆乌鲁木齐 1980~2015 年 5 年平均日照时数的相关性。为了确定树轮汞记录的个体差异性, 我们使用 R 包中的 `combn` 函数计算了平均树轮汞浓度随树轮数量增加的变异系数(CV)。本研究采用美国 NOAA 的 HYSPLIT 4 模型获取样地带 2017-01-01 00:00 至 2021-12-31 18:00 期间所有后向 120 h 的气团轨迹。所有后向气团轨迹的时间分辨率与气象场输入数据 GDAS 全球再分析数据的时间分辨率保持一致, 均为 6 h (每天 00:00、06:00、12:00、18:00; GTM 时间)。本研究共获得后向气团轨迹 7 304 条, 将所有轨迹点整合后使用 ArcGIS 渔网功能进行后向气团

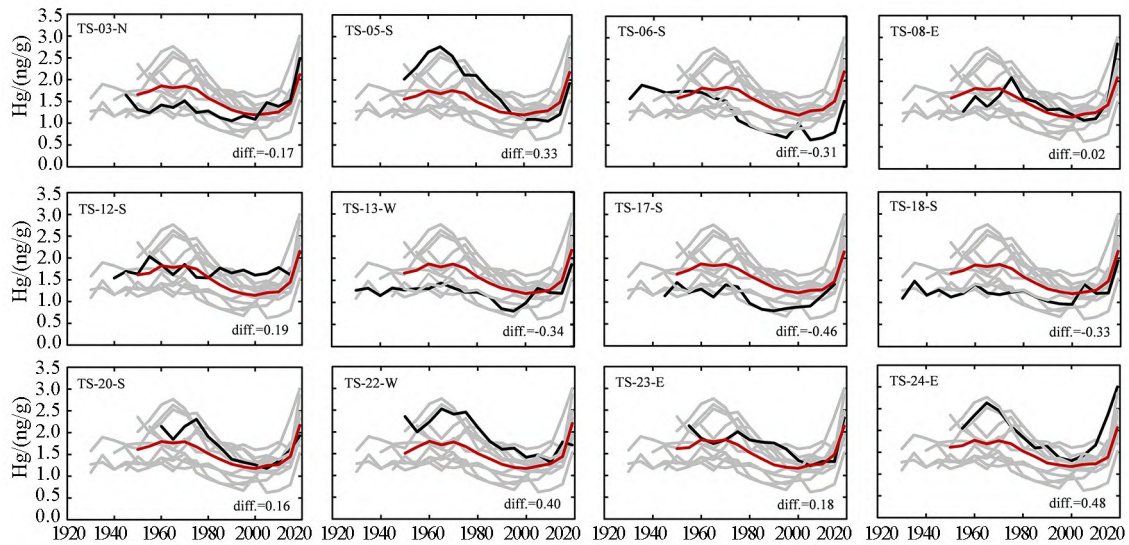
轨迹分布图的绘制。将所有气团轨迹经过的区域按照 $0.5^\circ \times 0.5^\circ$ 的网格进行划分, 统计每个网格内的轨迹点数量 N , N 越大则表示气团轨迹经过该区域的频率越高。

2 结果与讨论

2.1 环境因子对树轮汞浓度的影响

我们对均匀分布在 1950~2019 年范围内的树芯进行了汞浓度测定, 测得汞浓度总体均值(\pm 标准偏差)为 $1.5 \pm 0.4 \text{ ng/g}$, 范围在 1.2~2.2 ng/g 之间(图 2)。我们观察到不同树木树芯的树轮汞浓度(图 2, 黑线)与其他树轮平均汞浓度(图 2, 红线)均存在不同程度的差异。例如, 树木 TS-17-S 的树轮汞浓度比所有其他树轮计算出的平均汞浓度低 0.46 ng/g ; 树木 TS-20-S 的树轮汞浓度比所有其他树轮计算出的平均汞浓度高 0.16 ng/g 。个体偏差(diff 值)的绝对范围为 0.02~0.48 ng/g 。研究表明, 树轮平均汞浓度的树木个体性差异可能会影响树轮平均汞浓度^[25]。

树轮汞序列高变异性的原因尚不清楚, 但可能与当地环境条件有关, 如土壤湿度、山坡坡度、盛行风向等^[25, 34-35]。首先, 环境因子, 尤其是气象因子, 可能会影响大气汞浓度的分布。大气汞浓度与温度、降水量、饱和水汽压、紫外辐射等气象因素呈显著负相关, 与大气压呈显著正相关, 而每个风向间的大气汞浓度没有显著性差异^[36]。但是风有助于大气汞浓度的扩散, 因此, 位于大气污染源盛行风向下方的树木可能会积累更多汞^[27]。其次, 环境因子也可能影响树木生理, 尤其是对气孔导度的影响, 从而影响树木对大气汞的吸收^[14]。叶片吸收大气 Hg 主要有气孔吸收和非气孔吸收两种方式。气孔吸收通常被认为是叶片吸收 Hg 的主要途径, 气孔导度被认为是叶片吸收 Hg 的关键指标^[22]。陈胜楠等^[37]的研究指出土壤湿度在一定程度上会影响叶片的气孔导度, 干旱条件下树木叶片通常会关闭气孔以减少水分的散失。Arnold 等^[14]的室内实验研究发现, 在不同相对湿度条件下, 大气汞向叶片的扩散和转化速率随气孔导度增大而加快, 树轮汞浓度也随之增大。在本研究中, 研究地点的 5 年平均日照时数与树轮汞浓度呈显著性正相关(图 3, $R^2=0.65, P<0.05$), 而与气压、相对湿度、温度、风速、累计降雨量等其他气象变量无显著相关性。这可能是因为植物叶片的气孔运动主要受光照、二氧



对于每个子图,显示了单株树的树 ID 以及单株树轮汞记录和平均记录之间的平均差 (diff.)

diff. = 单株树轮平均汞浓度 - 其余树轮平均浓度

图 2 比较单个树轮汞记录 (黑线) 和从所有其他树木 (灰线) 计算的平均树轮汞记录 (红线)

Fig.2 Comparisons of the individual raw tree-ring Hg records (black line; tree ID is indicated) against the mean tree-ring Hg records (red line) calculated from all other tree-ring Hg profiles (gray line)

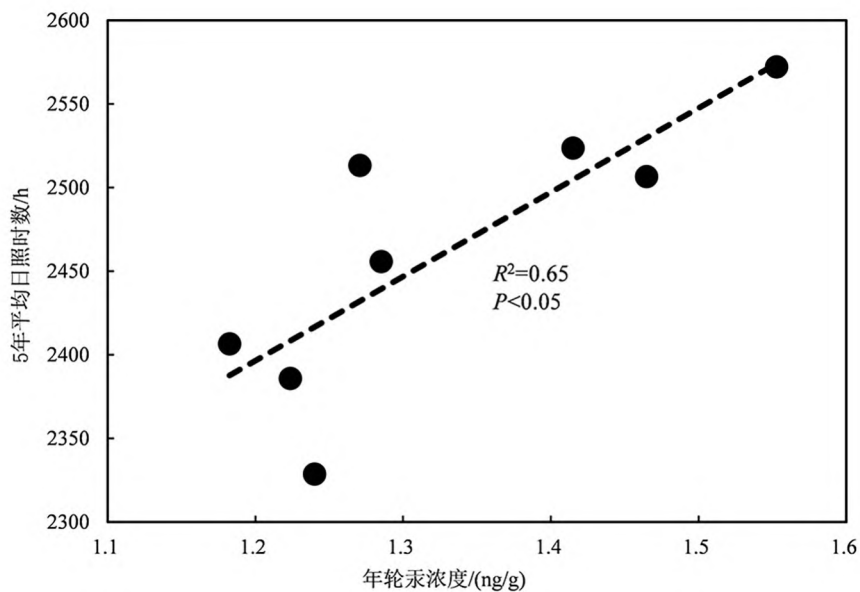


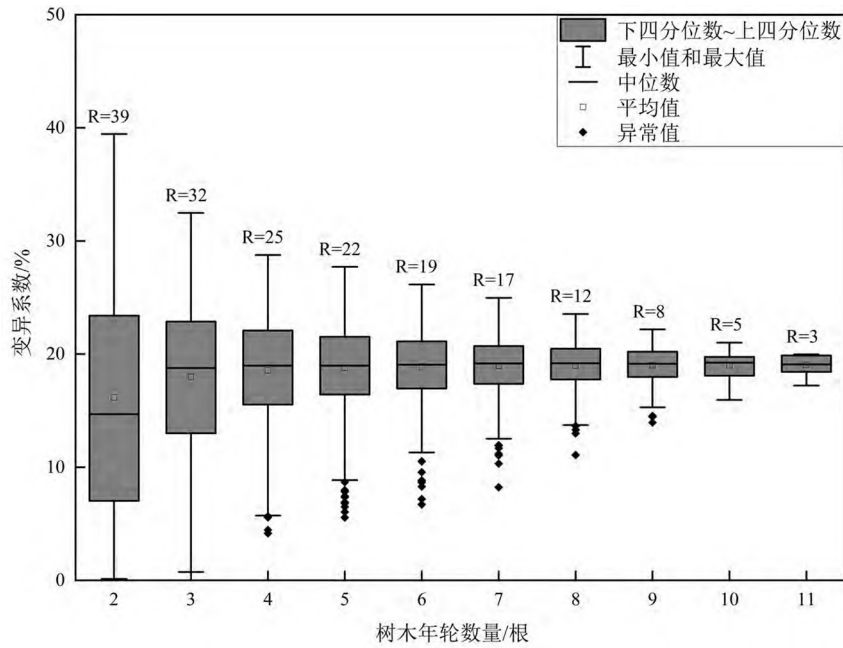
图 3 天山雪岭云杉树轮汞浓度与新疆乌鲁木齐 1980~2015 年 5 年平均日照时数的相关性

Fig.3 Correlation between tree-ring Hg concentration of spruce trees in Tianshan Mountain and 5-year annual average sunshine hours in Urumqi, Xinjiang from 1980 to 2015

化碳、温度、水分等环境因素的影响,并且在供水充足的条件下光照是影响气孔开闭的重要因素^[38]。故在本研究区域,日照时数对树轮汞浓度的影响最重要,而其他气象因素的影响较小。研究指出,光合作用与气孔导度之间一般呈对数响应关系^[39]。而太阳辐射在一定程度上为了增强光合作用,会促进气孔打开,增大气孔导度^[37]。因此推测日照时数

的增加可能会促进叶片气孔打开,进而影响叶片对汞的吸收和汞向树轮的转移^[26]。

前人的研究^[22,27]指出通过增加树轮的数量可以降低环境因子的局部异质性对实验结果的干扰。因此,我们对树轮数量与树轮汞浓度变异系数的变化规律进行了分析(图 4)。结果显示,树轮汞浓度变异系数(CV)随树轮数量的增大而逐渐减小。当



R 表示最大变异系数与最小变异系数的差值
 变异系数 = (树轮汞浓度的标准偏差 / 树轮汞浓度的平均值) × 100%
 图 4 树轮汞浓度变异系数(CV)随树轮数量的变化规律

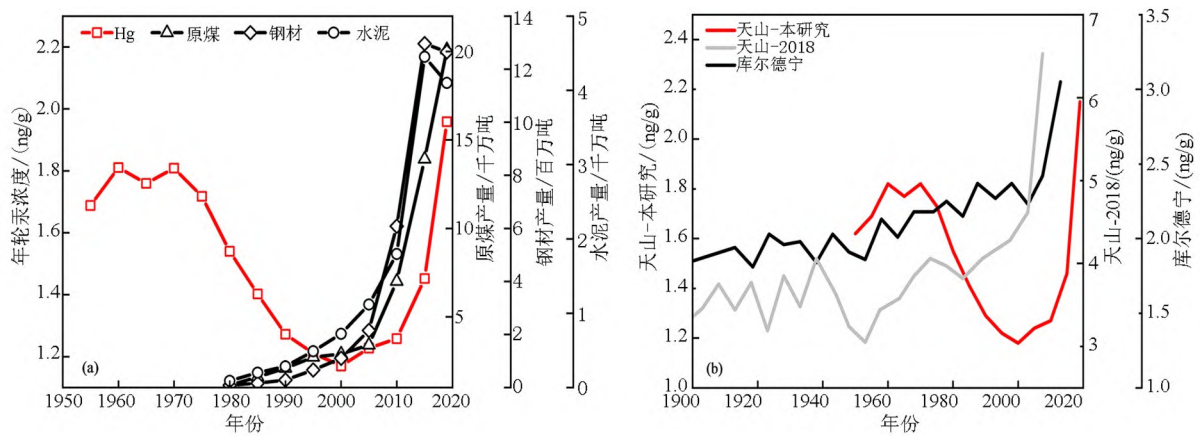
Fig.4 The variation of the coefficient of variation (CV) of tree-ring Hg concentration along with the tree-ring number

树轮数量达到 10 根时,最大变异系数与最小变异系数的差值 R 降低到 10% 以下且无异常值,此时所测得的树轮汞浓度趋势更稳定可靠。因此,我们建议在使用树轮重建大气汞浓度变化趋势时最好使用 10 棵及以上的树芯样品进行相关研究。

2.2 树轮汞记录的趋势分析

由 12 棵树芯的平均汞浓度组成的树轮汞记录如图 5 (a) (红线) 所示。树轮平均汞浓度在 1955 ~

1970 年围绕 1.6 ~ 1.8 ng/g 波动;在 1970 ~ 2000 年呈明显的下降趋势,从 1.81 ng/g 下降至 1.17 ng/g;而在 2000 年后急剧上升,从 1.17 ng/g 持续上升至 1.96 ng/g。新疆地区与人为汞排放相关的原煤、钢材、水泥产业产量则从 1980 年持续上升。虽然缺少 1955 ~ 1979 年期间的逐年排放数据,但根据相关研究与统计^[40-41],在 1955 ~ 1979 年期间新疆地区的原煤、钢材、水泥的最高产量分别为 1.08 千万吨、0.07



(a) 原煤、钢材、水泥产量数据均来自新疆维吾尔自治区统计局;树轮平均汞浓度数据为校准后汞浓度^[25]

图 5 本研究树轮汞记录与其他记录的对比

Fig.5 Comparison of tree-ring Hg records in this study with other records

百万吨、0.084 千万吨,均低于 1980 年的产量。总体而言,1955~2000 年树轮平均汞浓度变化趋势与新疆地区人为活动指数随时间变化趋势相反。

另外,与其他研究的树轮汞记录对比如图 5(b) 所示。库尔德宁^[42]和天山-2018^[42]的树轮汞记录在 1955~2000 年间均呈逐步地上升趋势,而在 2000 年以后急速上升。本研究的树轮汞记录在 1955~1970 年和 2000~2020 年期间与其他研究的树轮汞记录变化趋势相同,而在 1970~2000 年呈明显的下降趋势,与其他研究的树轮汞记录变化趋势相反。

本研究中 1955~1970 年形成的高汞浓度及随后 1970~2000 出现的下降趋势可能是受到幼龄效应的影响。在树木的生长过程中,树木的树龄、叶面积和树叶表皮特征等生理因素会影响树叶对大气重金属的吸收与韧皮部、木质部对重金属的迁移转运,进而改变树轮的重金属浓度分布特征^[25,43]。在所有生理因素中,树龄是重点研究的影响因子。这是因为树龄是可以通过树轮计数获得的一个简单参数,并且它可以反映与树木生长有关的其他因素的综合影响。幼龄效应的存在有以下几个原因。

首先,幼龄期树木较成熟树木的气孔导度和酶活性更高,对大气中汞浓度变化更敏感,因此对大气汞的同化作用较成熟树木显著^[22]。其次,受树龄影响的角质层和冠层高度也会影响树轮中的汞浓度。角质层的吸附位点等属性受组织年龄的影响,因此角质层对大气汞的吸收能力会随年龄的增长而不断减弱^[27,44]。最后,树轮中的汞主要来自冠层叶片吸收的大气汞,幼龄期的冠层高度较成熟树木冠层高度低,缩短了汞的运输距离,从而导致幼龄树轮汞浓度较高^[14,22]。

由图 5(a) 可知,近 20 年树轮平均汞浓度趋势与新疆地区人为汞排放资料随时间变化趋势相同。这说明成熟期的树轮汞记录有望重建大气汞排放趋势。因此,我们建议去除幼龄期(一般为 21~40 年^[45])树轮的汞数据以减小幼龄效应对树轮汞记录的影响,获得更准确的树轮汞记录趋势。

2.3 采样区大气汞来源分析

我们将本研究与其他地区不同针叶树种的年轮汞浓度进行了对比(表 1)。如表 1 所示,本研究年轮汞浓度范围为 1.2~2.2 ng/g,其中近 20 年的年轮汞平均值为 1.5 ng/g。与其他研究相比,中国

表 1 本研究与其他研究针叶树轮汞浓度的对比

Table 1 Comparison of tree-ring Hg concentration of coniferous trees in this study and other studies

地区	树种	年份	样品数量 /个	汞浓度范围 /(ng/g)	汞浓度平均值 /(ng/g)	汞浓度中位值 /(ng/g)	汞浓度标准偏差	汞浓度最高值年份
中国天山	雪岭云杉 (<i>P. schrenkiana</i> Fischet Mey.)	1950~2019	166	1.2~2.2	1.5	1.5	0.4	2016~2019
加拿大育空中部原始 北方地区 ^[25]	白云杉 (<i>Piceaglauca</i> (Moench) Voss)	1606~2015	1 636	0.7~1.9	1.2	1.1	0.1	2011~2015
美国托马斯克里克流域 ^[22]	杰弗里松 (<i>Pinus jeffreyi</i>)	1920~2015	1 140	1.3~2.9	1.8	1.8	0.4	1975~1980
美国怀俄明州风河山脉 ^[43]	白皮松 (<i>Pinus bungeana</i> Zucc.)	1800~2018	196	1.2~3.0	2.1	2.1	0.2	1971~1980
捷克共和国 ^[59]	欧洲落叶松 (<i>Larix decidua</i> Mill.)	1894~2018	620	1.4~5.5	3.2	2.8	1.0	1968~1973
加拿大育空中部贝尔溪 克朗代克 ^[60]	白云杉 (<i>Piceaglauca</i> (Moench) Voss)	1874~2014	2 025	1.7~7.1	4.1	3.7	1.2	1930~1931
捷克共和国中部 ^[12]	云杉 (<i>Picea asperata</i> Mast.)	1933~1973	39	3.8~6.8	5.4	5.5	0.9	1973~1978
捷克共和国 ^[59]	苏格兰松 (<i>sylvestris</i> <i>Pinus</i>)	1894~2018	446	3.3~7.9	5.8	6.0	1.0	1948~1953
韩国丽水 ^[49]	日本雪松	1987~2014	—	10.0~13.6	12.0	12.0	1.0	1993~1994
韩国南海 ^[49]	(<i>Cryptomeria japonica</i>)	1969~2013	—	1.8~9.4	5.5	5.8	2.3	2007~2008
韩国顺天 ^[49]		1970~2013	—	2.0~5.8	4.1	4.4	1.0	1983~1984

注:1)表中所有浓度单位均为 ng/g;2)“—”表示文章中没有相关数据;3)灰色底纹数据来自有汞污染地区的研究。

天山近 20 年的年轮汞平均浓度与加拿大育空中部原始北方地区 (1.2 ng/g)、美国托马斯克里克流域 (1.8 ng/g) 等自然地区相近,但显著低于有汞污染地区 3.8 倍 ($P < 0.01$, 独立 T 检验)。考虑到不同地区树种差异性,难以推测中国天山受人为排放大气汞污染程度。

另外,从各地区年轮汞浓度最高值出现年份来看,欧美国家汞污染地区大多集中在 1930~1970 年,而其偏远地区则位于 1970~2015 年的范围内。考虑到植物响应环境的滞后性^[46],这可能是因为在 1930~1970 处于第一、二次工业革命的交汇期,有色金属冶炼、重金属加工等工业活动在欧美地区全面开展^[47-48],导致大气中的汞浓度大幅提高。韩国汞浓度最高值则集中在 1980~2010 年^[49],推测是因为在 2010~2021 年韩国处于从发展中国家向发达国家转型阶段,能源和矿产需求相对饱和^[50],近 10 年的大气汞排放减少导致的。而中国天山的年轮汞浓度最高值集中在 2016~2019 年,这可能与近年来我国社会进步与工业的快速发展,新疆地区燃煤、耗材等能源和矿产资源需求的日益增加促使了大量汞向大气排放,使得局部地区人为源逐渐成为主导天山地区汞污染的重要原因。Kang 等^[42]通过雪岭云杉重建了中国天山地区的树轮汞记录,并揭示了该地区树轮汞记录变化可能受到新疆本地的水泥、燃煤等人为汞排放活动以及国外污染物的跨境传输的综合影响。

由于新疆天山地区在 2001~2020 年间没有发生明显的气象变化^[51-53],因此使用后向轨迹分析研究样地带的气团来源情况以明确近 20 年大气汞的来源。由样地带气团轨迹分布图(图 1)可知,气团轨迹经过新疆境内和哈萨克斯坦等中亚国家的频率最高,经过乌克兰等东欧国家的频率次之,经过英国等西欧国家的频率较低。结合采样点周围环境和风向情况,分析采样区的大气汞主要来源于以下几个方面:一是近几十年新疆地区自身的发展促进燃煤、水泥、发电、金属冶炼等与汞排放有关的工

业不断发展,增加了大气中的汞浓度。周秋红等^[54]对新疆燃煤大气汞排放进行估算,发现 2008 年燃煤汞排放总量为 2 039.02 kg,燃煤在新疆能源消耗结构中占据主导地位。王书肖等^[55]根据各种非燃煤大气汞排放源的活动水平和排放因子,估算了中国非燃煤大气汞的排放量,发现锌、铅、铜等有色金属冶炼也是重要的大气汞源之一。二是中亚地区国家排放的大气汞经西风带传输进入我国新疆境内。北半球中纬度地区盛行西风,空气运动主要是自西向东运动。由图 1 可知,哈萨克斯坦等与我国西北部相邻的中亚国家境内网格中轨迹点数量较多,即气团经过这些区域的频率较高。此外,Jiang 等^[56]提出亚洲是世界大气中最大的汞排放者,排放量超过 600 t,占全球排放量的 28%;Eyrikh 等^[57]基于高分辨率冰芯汞记录,提出了中亚 320 年汞沉积历史,揭示了 2000 年代的汞排放量达到极值是因为亚洲汞排放量的增加;Guney 等^[58]也发现中亚、哈萨克斯坦中部和北部地区是汞污染最严重的环境受体。鉴于上述地区大量的元素汞排放,且汞可通过大气进行远距离迁移沉降,因此推测亚洲,尤其是中亚国家近年来大量排放汞是造成天山大气汞浓度升高的原因之一。

3 结论

1) 日照时长等环境因子可影响叶片对大气汞的吸收,进而导致树轮汞浓度的个体性差异。使用 10 根及以上树芯可降低环境因子的局部异质性对实验结果的干扰。

2) 受幼龄效应的影响,雪岭云杉树木幼龄期(一般为 21~40 年)的汞数据不能很好地反映大气汞浓度的变化趋势,但去除这部分数据后可以较好地重建历史大气汞水平。

3) 近 20 年来新疆地区大气汞浓度的提高主要与新疆地区人为汞排放的增加,以及与我国西北部相邻的中亚国家排放的大气汞经西风带跨境传输进入新疆有关。

参 考 文 献

- [1] Esbrí J M, Cacovean H, Higuera P. Usage proposal of a common urban decorative tree (*Salix alba* L.) to monitor the dispersion of gaseous mercury: A case study from Turda (Romania) [J]. *Chemosphere*, 2018, 193: 74-81.
- [2] Cai H M, Chen J B. Mass-independent fractionation of even mercury isotopes [J]. *Science Bulletin*, 2016, 61(2): 116-124.
- [3] Chen C Y, Driscoll C T, Eagles-Smith C A, et al. A critical time for mercury science to inform global policy [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(17): 9556-9561.
- [4] 王少锋, 冯新斌, 仇广乐, 等. 大气汞的自然来源研究进展 [J]. *地球与环境*, 2006, 34(2): 1-11.

- [5] 王立辉, 严超宇. 大气汞来源、去向与形态分布研究概述[J]. 现代化工, 2015, 35(8): 18-22.
- [6] Obrist D, Kirk J L, Zhang L, et al. A review of global environmental mercury processes in response to human and natural perturbations: Changes of emissions, climate, and land use[J]. *Ambio*, 2018, 47(2): 116-140.
- [7] Selin H, Keane S E, Wang S X, et al. Linking science and policy to support the implementation of the Minamata Convention on Mercury[J]. *Ambio*, 2018, 47(2): 198-215.
- [8] UNEP. Global mercury assessment 2018[M]. Denmark: Narayana Press, 2019.
- [9] Huang J, Kang S C, Guo J M, et al. Mercury distribution and variation on a high-elevation mountain glacier on the northern boundary of the Tibetan Plateau[J]. *Atmospheric Environment*, 2014, 96: 27-36.
- [10] Alley R B. Reliability of ice-core science: Historical insights[J]. *Journal of Glaciology*, 2010, 56(200): 1095-1103.
- [11] Bacon K, Baird A J, Blundell A, et al. Questioning ten common assumptions about peatlands[J]. *Mires and Peat*, 2017, 19(12): 1-23.
- [12] Hojdová M, Navrátil T, Rohovec J, et al. Changes in mercury deposition in a mining and smelting region as recorded in tree rings[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2011, 216(1): 73-82.
- [13] 夏冰, 杨开红, 兰涛. 树木年轮年代学及其在环境研究中的应用概况[J]. *环境科学*, 1991, 12(5): 58-62, 96.
- [14] Arnold J, Gustin M S, Weisberg P J. Evidence for nonstomatal uptake of Hg by aspen and translocation of Hg from foliage to tree rings in Austrian pine[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(3): 1174-1182.
- [15] Cheng Z Q, Buckley B M, Katz B, et al. Arsenic in tree rings at a highly contaminated site[J]. *Science of the Total Environment*, 2007, 376(1/2/3): 324-334.
- [16] Binda G, Di Iorio A, Monticelli D. The what, how, why, and when of dendrochemistry: (paleo)environmental information from the chemical analysis of tree rings[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 758: 143672.
- [17] Poste A E, Muir D C G, Otu M K, et al. Past and present mercury flux to a West African crater lake (Lake Bosomtwe/Bosumtwi, Ghana)[J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 420: 340-344.
- [18] Ambers R K R, Hygelund B N. Contamination of two oregon reservoirs by cinnabar mining and mercury amalgamation[J]. *Environmental Geology*, 2001, 40(6): 699-707.
- [19] Osterwalder S, Bishop K, Alewell C, et al. Mercury evasion from a boreal peatland shortens the timeline for recovery from legacy pollution[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 16022.
- [20] Wright G, Woodward C, Peri L, et al. Application of tree rings[dendrochemistry] for detecting historical trends in air Hg concentrations across multiple scales[J]. *Biogeochemistry*, 2014, 120(1): 149-162.
- [21] Navrátil T, Nováková T, Shanley J B, et al. Larch tree rings as a tool for reconstructing 20th century central European atmospheric mercury trends[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(19): 11060-11068.
- [22] Peckham M A, Gustin M S, Weisberg P J. Assessment of the suitability of tree rings as archives of global and regional atmospheric mercury pollution[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(7): 3663-3671.
- [23] Durand M, Rose C, Dupouey J L, et al. Do tree rings record changes in soil fertility? Results from a *Quercus petraea* fertilization trial[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 712: 136148.
- [24] Watmough S A, Hughes R J, Hutchinson T C. Pb-206/Pb-207 ratios in tree rings as monitors of environmental change[J]. *Environmental Science & Technology*, 1999, 33(5): 670-673.
- [25] Clackett S P, Porter T J, Lehnerr I. 400-year record of atmospheric mercury from tree-rings in northwestern Canada[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(17): 9625-9633.
- [26] Gustin M S, Ingle B, Dunham-Cheatham S M. Further investigations into the use of tree rings as archives of atmospheric mercury concentrations[J]. *Biogeochemistry*, 2022, 158(2): 167-180.
- [27] Schneider L, Allen K, Walker M, et al. Using tree rings to track atmospheric mercury pollution in Australia: The legacy of mining in Tasmania[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(10): 5697-5706.
- [28] 袁玉江, 李江风, 胡汝骥, 等. 用树木年轮重建天山中部近 350a 来的降水量[J]. *冰川冻土*, 2001, 23(1): 34-40.
- [29] 张志华, 吴祥定, 李骥. 利用树木年轮资料重建新疆东天山 300 多年来干旱日数的变化[J]. *应用气象学报*, 1996, 7(1): 53-60.
- [30] Wang T, Ren H B, Ma K P. Climatic signals in tree ring of *Picea schrenkiana* along an altitudinal gradient in the central Tianshan Mountains, northwestern China[J]. *Trees*, 2005, 19(6): 736-742.
- [31] 阿地来·赛提尼亚孜, 常顺利, 张毓涛, 等. 天山雪岭云杉林群落组成与结构 10 年动态变化[J]. *生态学杂志*, 2021, 40(10): 3033

-3040.

- [32] Stokes M A, Smiley T L. An Introduction to Tree-Ring Dating[M]. Tucson:University of Arizona Press,1968.
- [33] Hart S J. A review of “fundamentals of tree-ring research”[J]. The Professional Geographer, 2011, 63(1): 150-151.
- [34] Ghotra A, Lehnerr I, Porter T J, et al. Tree-ring inferred atmospheric mercury concentrations in the Mackenzie delta (NWT, Canada) peaked in the 1970s but are increasing once more[J]. ACS Earth and Space Chemistry, 2020, 4(3): 457-466.
- [35] Scanlon T M, Riscassi A L, Demers J D, et al. Mercury accumulation in tree rings: Observed trends in quantity and isotopic composition in Shenandoah National Park, Virginia[J]. Journal of Geophysical Research: Biogeosciences, 2020, 125(2): 2019JG005445.
- [36] 朱万泽, 付学吾, 冯新斌, 等. 青藏高原东南缘贡嘎山地区大气总汞时间序列分析及其影响因子[J]. 生态学报, 2007, 27(9): 3727-3737.
- [37] 陈胜楠, 陈左司南, 张志强. 北京山区油松和元宝槭冠层气孔导度特征及其环境响应[J]. 植物生态学报, 2021, 45(12): 1329-1340.
- [38] 王颖, 许艺, 陈秉初, 等. 探究环境因素对植物气孔开闭的影响[J]. 生物学通报, 2019, 54(1): 39-42.
- [39] 高冠龙, 冯起, 张小由, 等. 植物叶片光合作用的气孔与非气孔限制研究综述[J]. 干旱区研究, 2018, 35(4): 929-937.
- [40] 胡隽秋. 新疆煤炭工业发展回顾与展望[J]. 中国煤炭, 2009, 35(4): 20-24.
- [41] 国家统计局.新疆地区 1955~1979 年各年份的原煤、钢材、水泥的产量[EB/OL]http://www.stats.gov.cn/.
- [42] Kang H H, Liu X H, Guo J M, et al. Increased mercury pollution revealed by tree rings from the China's Tianshan Mountains[J]. Science Bulletin, 2018, 63(20): 1328-1331.
- [43] Chellman N, Csank A, Gustin M S, et al. Comparison of co-located ice-core and tree-ring mercury records indicates potential radial translocation of mercury in whitebark pine[J]. Science of the Total Environment, 2020, 743: 140695.
- [44] Schreiber L. Polar paths of diffusion across plant cuticles; New evidence for an old hypothesis[J]. Annals of Botany, 2005, 95(7): 1069-1073.
- [45] 丛者福. 天山云杉林生长发育阶段龄级划分新探[J]. 新疆农业科学, 1989, 26(4): 28-29.
- [46] 刘政, 许中秋, 张鑫洁, 等. 刺楸年轮中重金属含量动态变化及富集特性[J]. 生态科学, 2020, 39(1): 128-135.
- [47] 刘晓君, 张迪. 全球化视野下英国工业革命再审视[J]. 自然辩证法研究, 2022, 38(2): 79-85.
- [48] 梅雪芹. 工业革命以来西方主要国家环境污染与治理的历史考察[J]. 世界历史, 2000(6): 20-28, 128.
- [49] Jung R, Ahn Y S. Distribution of mercury concentrations in tree rings and surface soils adjacent to a phosphate fertilizer plant in southern Korea [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2017, 99(2): 253-257.
- [50] 齐冠钧. 未来韩国经济发展战略、前景及对中国的影响[J]. 东北亚经济研究, 2022, 6(4): 45-55.
- [51] 姜盛夏, 张同文, 喻树龙, 等. 天山和阿尔泰山历史气候变化序列集成重建研究[J]. 沙漠与绿洲气象, 2022, 16(3): 102-111.
- [52] 郑新倩, 杨帆, 李超凡, 等. 1963—2020 年新疆天山北坡经济带主要城市气温日较差变化特征[J]. 新疆师范大学学报(自然科学版), 2022, 41(1): 51-56.
- [53] 武鹏飞, 张钧泳, 谭娇. 1961—2015 年新疆天山日照时数时空变化特征及其影响因素分析[J]. 气象科技, 2019, 47(3): 450-459.
- [54] 周秋红, 郑娜, 徐素娟, 等. 新疆原煤中汞含量分布及燃煤大气汞排放量估算[J]. 地球与环境, 2013, 41(2): 143-149.
- [55] 王书肖, 刘敏, 蒋靖坤, 等. 中国非燃煤大气汞排放量估算[J]. 环境科学, 2006, 27(12): 2401-2406.
- [56] Jiang G B, Shi J B, Feng X B. Mercury pollution in China[J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(12): 3672-3678.
- [57] Eyrikh S, Eichler A, Tobler L, et al. A 320 year ice-core record of atmospheric Hg pollution in the Altai, central Asia[J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(20): 11597-11606.
- [58] Guney M, Akimzhanova Z, Kumisbek A, et al. Mercury (Hg) contaminated sites in Kazakhstan; Review of current cases and site remediation responses[J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2020, 17(23): 8936.
- [59] Nováková T, Navrátil T, Demers J D, et al. Contrasting tree ring Hg records in two conifer species: Multi-site evidence of species-specific radial translocation effects in Scots pine versus European larch[J]. Science of the Total Environment, 2021, 762: 144022.
- [60] Clackett S P, Porter T J, Lehnerr I. The tree-ring mercury record of Klondike gold mining at Bear Creek, central Yukon[J]. Environmental Pollution, 2021, 268: 115777.

Method Validation of the Reconstruction of the Historical Evolution of Regional Atmospheric Mercury by the Tree-Ring Mercury Records of Schrenk Spruce at Mt. Tianshan

HE Chunlu¹, GAO Yuan¹, LI Yao¹, LIU Xu¹, WANG Xun²,
WANG Yongmin¹, WANG Dingyong¹

(1.College of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400715, China;

2.State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences,
State Key Office of Environmental Geochemistry, Guiyang 550081, China)

Abstract: Tree rings have been regarded as an emerging natural archive to reconstruct historical atmospheric mercury (Hg) trends, but its reliability needs to be further improved. In this study, Schrenk Spruce tree rings in the Tianshan Mountains of China were chosen as the research object to explore the influence of environmental factors and tree age effect on tree-ring Hg concentration. The tree-ring Hg records were also compared with anthropogenic Hg emission data in Xinjiang and tree-ring Hg data of other studies to assess the reliability of Schrenk Spruce tree-ring Hg records. Results showed that there are tree-specific variations in the tree-ring Hg concentration of Schrenk Spruce. Correlation analysis showed that the annual average sunshine hours of the study area were significantly positively correlated with the tree-ring Hg concentration ($R^2 = 0.65$, $P < 0.05$), indicating that environmental factors can affect the growth of trees, thus affect the tree-ring Hg records. Besides, the temporal variation of atmospheric Hg cannot be reflected well by tree-ring Hg data of the young growth period due to the age effect, but it can be better reconstructed after discarding this part of the data. Finally, combined with the anthropogenic Hg emission data in Xinjiang and the analysis of the trajectory of backward air masses, the increase in atmospheric Hg concentration in Xinjiang is mainly related to the increase of anthropogenic Hg emissions of Xinjiang in the past two decades, as well as the cross-border transmission of atmospheric Hg from central Asian countries adjacent to northwest China into Xinjiang through the westerly wind belt. With further standardization and improvement, the tree ring can become a reliable natural archive for reconstructing the historical atmospheric Hg concentration trends.

Key words: Schrenk Spruce; tree rings; Hg; environmental factors; tree age effect